

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-135501

(43)Date of publication of application : 10.06.1991

(51)Int.Cl.

G02B 1/04
G02B 3/00
G02B 3/06
G02B 3/08
G03B 21/62

(21)Application number : 01-336520

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.1989

(72)Inventor : KOBAYASHI YUKIO
NAGAI SHOICHI
TAKEI MASATOSHI
AOZAI FUMITO
INOUE MASAO

(30)Priority

Priority number : 63329802
01137407

Priority date : 27.12.1988
01.06.1989

Priority country : JP

JP

(54) LENS SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the releasing property from a lens mold and the form holdability of a lens part after curing by specifying the rate of shrinkage on polymn. at the time of curing of a UV curing type resin constituting the lens part and the modulus of elasticity after curing.

CONSTITUTION: The rate of shrinkage on polymn. (calculated in accordance with the difference in sp.gr. at 25° C) at the time of curing of the UV curing type resin constituting the lens part of the lens sheet formed with the lens part consisting of the UV curing type resin on at least one surface of a transparent base material is $\leq 20\%$ and the modulus of elasticity at 25° C after curing is 10 to 1,000kg/cm². The UV curing type resin constituting the lens part has the excellent adhesion to the transparent base material, more particularly an acrylic resin and since the strength of the resin itself is not so high, the releasing from the lens mold is easy and the lens part is hardly flawed at the time of releasing from the mold. On the other hand, the lens sheet consists of the crosslinked polymer, the sheet has the excellent form holdability of the lens part.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-135501

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)6月10日

G 02 B 1/04
3/00
3/06

A 7102-2H
7036-2H
7036-2H※

審査請求 未請求 請求項の数 17 (全17頁)

⑮ 発明の名称 レンズシート

⑯ 特 願 平1-336520

⑰ 出 願 平1(1989)12月27日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)12月27日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-329802

㉑ 発 明 者 小 林 幸 男 愛知県名古屋市東区砂田橋4丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

㉒ 発 明 者 永 井 昭 一 愛知県名古屋市東区砂田橋4丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

㉓ 発 明 者 武 居 正 俊 愛知県名古屋市東区砂田橋4丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

㉔ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号

㉕ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

レンズシート

2. 特許請求の範囲

1. 透明基材の少なくとも一面に、紫外線硬化型樹脂からなるレンズ部が形成されたレンズシートであって、このレンズ部を構成する紫外線硬化型樹脂の硬化するときの重合収縮率(25℃における比重差に基づき算出)が20%以下であり、かつ硬化後の25℃における弾性率が10kg/cd～1,000kg/cdであることを特徴とするレンズシート。

2. 紫外線硬化型樹脂が多価メタクリレートおよび/または多価アクリレート、モノメタクリレートおよび/またはモノアクリレート、および光開始剤を主成分とする紫外線硬化型樹脂組成物の硬化物である特許請求の範囲第1項記載のレンズシート。

3. 多価(メタ)アクリレートがポリオールポリ(メタ)アクリレート、ポリエステルポリ(メタ)アクリレート、エポキシポリ(メタ)アクリ

レートおよびウレタンポリ(メタ)アクリレートの中から選ばれた一種あるいはこれらの混合物である特許請求の範囲第2項記載のレンズシート。

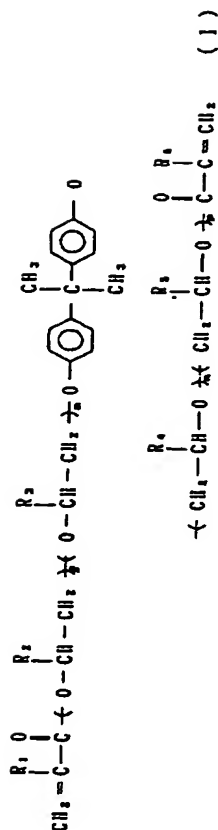
4. ポリオールポリ(メタ)アクリレートがポリエーテルポリオールと(メタ)アクリル酸との反応生成物である特許請求の範囲第3項記載のレンズシート。

5. ポリエーテルポリオールがポリオキシアルキレングリコール骨格を有する特許請求の範囲第4項記載のレンズシート。

6. ポリエーテルポリオールがビスフェノール骨格を有する特許請求の範囲第4項記載のレンズシート。

7. ポリオールポリ(メタ)アクリレートが次の一般式(I):

以下余白

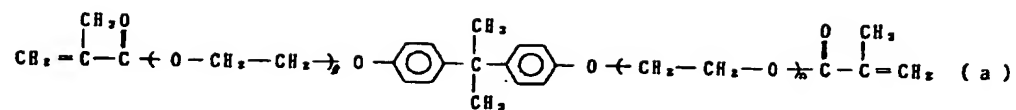


10. 紫外線硬化型樹脂組成物が、一般式(1)で表される化合物として次式(a)で表されるポリオールジメタクリレート

以下求白

8. モノ(メタ)アクリレートがテトラヒドロフルフリルアルコール及び/またはその誘導体と(メタ)アクリル酸との反応生成物である特許請求の範囲第2項記載のレンズシート。

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ | \quad \quad | \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \left(\text{CH}_2 - \overset{\text{R}_1}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{O} \right)_x - \left(\text{CH}_2 - \overset{\text{R}_2}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{O} \right)_y \text{H} \quad (\text{II}) \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ | \quad \quad | \\ \text{CH} \quad \quad \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{H} \\ | \quad \quad | \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array} \quad (III)$$

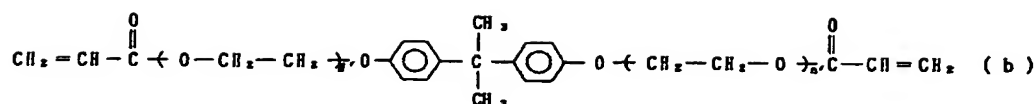


(式中、 $l + n$ は 8 ~ 12 の整数である。)

を 30 ~ 60 重量 %、

一般式 (I) で表される化合物として次式 (b)
で表されるポリオールジアクリレート

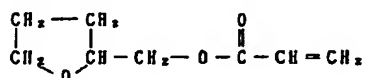
以下余白



(式中、 $l' + n'$ は 3～5 の整数である。)

を 5～25 重量%、

モノアクリレートとして次式 (b) で表される
テトラヒドロフルフリルアクリレート (c) が



を 30～60 重量%

含む特許請求の範囲第 2 項記載のレンズシート。

11. 紫外線硬化型樹脂組成物が (a)、(b)、
(c) の 3 成分の他にさらに (d) 成分としてウ
レタンポリアクリレートを 5～25 重量%含有する
特許請求の範囲第 10 項記載のレンズシート。

12. 紫外線硬化型樹脂組成物がメチルベンゾイ
ルホルメート、1-ヒドロキシシクロヘキシルフ
ェニルケトンおよび 2-ヒドロキシ-2-メチル
-1-フェニルプロパン-1-オンの中から選ば
れた少くとも一種の光開始剤を樹脂成分 100 重量
部に基づき 0.1～5 重量部含有する特許請求の範
囲第 2 項～第 11 項のいずれかに記載のレンズシ

ト。

13. 紫外線硬化型樹脂組成物の 25℃における粘
度が 300 mPa・s 以下である特許請求の範囲第 2 項
～第 12 項のいずれかに記載のレンズシート。

14. レンズ部の全光線透過率が厚さ 1 mm 換算で
85% 以下である特許請求の範囲第 1 項～第 13 項の
いずれかに記載のレンズシート。

15. レンズシートを平置したときの浮きが、次
の式

$$D \leq R / 50$$

(ただし、D は浮き (mm)、R はレンズシート
の中心からの水平方向距離 (mm))

を満足している特許請求の範囲第 1 項～第 14 項の
いずれかに記載のレンズシート。

16. 透明基材がアクリル樹脂板である特許請求
の範囲第 1 項記載のレンズシート。

17. 透明基材がポリエステルフィルムである特
許請求の範囲第 1 項記載のレンズシート。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ビデオプロジェクションテレビのスクリーンに用いられるフレネルレンズやレンチキュラーレンズ、あるいは集光用のフレネルレンズ等のレンズシートに関する。

(従来技術)

フレネルレンズやレンチキュラーレンズ等のレンズシートを製造する場合、そのサイズが比較的小さく、しかも大量に生産するときは合成樹脂の射出成形方法が一般に採られる。また上述したスクリーン用や集光用で比較的大きなサイズのレンズシートを製作する場合は、平板状のレンズ型に樹脂板を当接し、これを加熱、加圧してレンズ面を転写して製造する方法が一般に採られる。ところがこの後者の方法によるときは、加熱—冷却に要する時間が長くなり、生産性を上げられないという難点があった。

このため最近では、レンズ型と透明基板との間

を用いることを特徴としている。しかしながら、このような紫外線硬化型樹脂を用いた場合、ヤング率が高すぎてレンズ型からの脱型がむづかしく、強引に脱型するとレンズ部に欠けを生じることがあり、また、本発明者は、同特許で最適として用いている特定の紫外線硬化型樹脂は、硬化後に着色があってレンズとして好ましくないことを確認した。

本発明者はこのような状況に鑑み、硬化後における紫外線硬化型樹脂が上述のように硬いものを用いると脱型が困難になることから、むしろ柔らかい樹脂にする方が好結果を得られることに着目し、本発明を完成するに到ったものである。

(課題を解決するための手段)

すなわち、本発明の要旨とするところは、透明基材の少なくとも一面に、紫外線硬化型樹脂からなるレンズ部が形成されたレンズシートであって、このレンズ部を構成する紫外線硬化型樹脂の硬化するときの重合収縮率（25℃における比重に基づ

に紫外線硬化型樹脂液を介在させ、紫外線を照射して硬化させる方法が提案されており（特開昭 61-177215号公報）、またこのような方法によって得たフレネルレンズやレンチキュラーレンズを備えた透過型スクリーンも知られている（特開昭 63-167301号公報）。

(発明が解決しようとする課題)

ところで上記の如きレンズシートを製造する場合、紫外線硬化型樹脂の性能としては、透明基材との密着性、レンズ型からの離型性、硬化後のレンズ部の強度や形態保持性、あるいは光の透過性能等が要求される。

このような観点から上記 2 つの特許公報によって開示された方法についてみると、前者の方法では具体的な紫外線硬化型樹脂についての説明がなされておらず、また、後者のスクリーンにおいては、硬化する前の粘度が 500cps 以下、硬化による重合収縮率が 10% 以下、硬化後のヤング率が 70℃で 5,000~30,000kg/cm²である紫外線硬化型樹脂

（測定）が 20% 以下であり、かつ硬化後の 25℃における弾性率が 10kg/cm²~1,000kg/cm²であることを特徴とするレンズシートにある。

以下、本発明のレンズシートをさらに詳細に説明する。

本発明に使用する紫外線硬化型樹脂は、後述するような化合物からなるものが用いられるが、硬化するときの重合収縮率が 20% 以下でなければならない。この重合収縮率が 20% を超えると、レンズシートの面方向の収縮によりレンズ型への噛み込みが起り、またレンズシートの厚み方向の収縮により、レンズ型から浮き上がる現象も生じて、レンズ型に対する充分な転写性が得られない。

ここで「重合収縮率」とは、下記式によって定義される 25℃における樹脂組成物の比重差により求めた重合収縮率を意味する。

$$\text{重合収縮率 } S = \frac{d_p - d_m}{d_p} \times 100 (\%)$$

式中、 d_m は紫外線硬化型樹脂組成物（モノマー混合物）の 25℃における比重であり、 d_p は紫外線

硬化型樹脂（硬化後）の25℃における比重である。

また、硬化した後の紫外線硬化型樹脂の25℃における弾性率は、1,000kg/cm²以下、10kg/cm²以上でなければならない。弾性率が1,000kg/cm²を超えると、レンズ型から離型する際、大きな力を必要として離型がむづかしくなり、強引に剥がそうとするとレンズ先端の欠けを生じてしまうこととなる。逆に、弾性率が10kg/cm²未満であると、あまりに柔らかくなりすぎてレンズ形状が保持しえないこととなる。10～1,000kg/cm²の範囲の弾性率にすると、離型性が向上し、かつ、器物に接触したときもゴム弾性によって一旦凹んだ部分が復元して傷が生じなくなり、また摩擦によって擦り傷が生じることもなくなり、特に2枚以上のシートを組合せて透過型スクリーンとして使用するときには有利となる。

なお、本発明に使用する紫外線硬化型樹脂の硬化する前の樹脂組成物の25℃における粘度は、 $300\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましい。この粘度が $300\text{mPa}\cdot\text{s}$ を超えると、レンズ型上に流し込む

ときに気泡を含み易くなり、また気泡が抜けにくくなる。しかもこのように粘度が高くなると、流動性が悪くなり、レンズ型に流延しにくくなって所要時間もかかってしまう。

また本発明に用いる紫外線硬化型樹脂からなるレンズ部の全光線透過率は、厚さ1mm換算で85%以上であることが好ましい。全光線透過率が85%未満では、レンズシート of 光透過性能上好ましくないからである。さらにレンズシートとしては反りのないものが好ましいが、この反りの程度としては、レンズシートを平置したときの浮きが次の式を満足するものであることが望ましい。

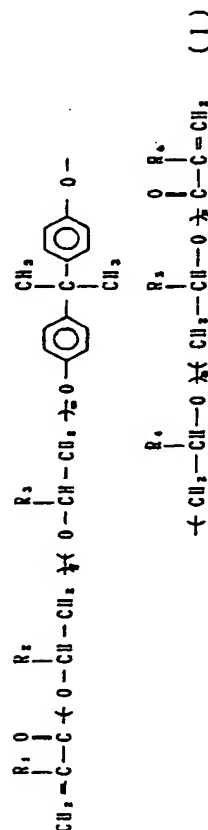
$$D \leq R/50$$

〔ただし、Dは浮き（mm）、Rはレンズシート
の中心からの距離（mm）〕

レンズシートとしての反り量が上記式を満足しないと、レンズ設計通りの光学性能が得られなくなる可能性がある。

以上のような性能を満足する紫外線硬化型樹脂組成物としては、多価（メタ）アクリレート、モ

ノ(メタ)アクリレートおよび光開始剤を主成分とするものが好ましい。ここで、代表的な多価(メタ)アクリレートとしてはポリオールポリ(メタ)アクリレート、ポリエステルポリ(メタ)アクリレート、エポキシポリ(メタ)アクリレート、およびウレタンポリ(メタ)アクリレートが挙げられ、これらは単独または2種以上の混合物として使用される。この中ではポリオールポリ(メタ)アクリレートおよびウレタンポリ(メタ)アクリレートが弾性率の点で好ましい。ポリオールポリ(メタ)アクリレートとしてはポリエーテルポリオールと(メタ)アクリル酸との反応生成物であるものが好ましく、特にポリオキシアルキレングリコール骨格を有するものが好ましい。なかでも、ビスフェノール骨格を有するポリオキシアルキレングリコールをポリエーテルポリオールとして使用したポリオールポリ(メタ)アクリレートは、弾性率および透明性などの点で好ましい。このようなポリオールポリ(メタ)アクリレートの中では下記一般式(1)で表される。



(式中、 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 および R_6 は H または CH_3 , l, m, n および p は 0 以上の整数であって、 $l+m \neq 0$, $n+p \neq 0$ を満足する。化合物が最も好ましい。

この一般式 (I) で表される化合物の具体例としては、2, 2-ビス (2- (メタ) アクリロイルオキシ-エトキシ-p-フェニレン) -プロパン、2, 2-ビス (2- (メタ) アクリロイルオキシ-2-メチル-エトキシ-p-フェニレン) -プロパン、2, 2-ビス (5- (メタ) アクリロイルオキシ-3-オキサベンタノキシ-p-フェニレン) -プロパン、2, 2-ビス (5- (メタ) アクリロイルオキシ-2, 5-ジメチル-3-オキサベンタノキシ-p-フェニレン) -プロパン、2, 2-ビス (8- (メタ) アクリロイルオキシ-3, 6-ジオキサオクタノキシ-p-フェニレン) -プロパン、2, 2-ビス (8- (メタ) アクリロイルオキシ-2, 5, 8-トリメチル-3, 6-ジオキサオクタノキシ-p-フェニレン) -プロパン、2, 2-ビス (11- (メタ)

アクリロイルオキシ-3, 6, 9-トリオキサウンデカノキシ-p-フェニレン) -プロパン、2, 2-ビス (11- (メタ) アクリロイルオキシ-2, 5, 8, 11-テトラメチル-3, 6, 9-トリオキサウンデカノキシ-p-フェニレン) -プロパン、2, 2-ビス (14-メタアクリロイルオキシ-3, 6, 9, 12-テトラオキサテトラデカノキシ-p-フェニレン) -プロパン、2, 2-ビス (14- (メタ) アクリロイルオキシ-2, 5, 8, 11, 14-ペンタメチル-3, 6, 9, 12-テトラオキサテトラデカノキシ-p-フェニレン) -プロパン、2, 2-ビス (17- (メタ) アクリロイルオキシ-3, 6, 9, 12, 15-ペンタオキサヘプタデカノキシ-p-フェニレン) -プロパン、2, 2-ビス (17- (メタ) アクリロイルオキシ-2, 5, 8, 11, 14, 17-ヘキサメチル-3, 6, 9, 12, 15-ペンタオキサヘプタデカノキシ-p-フェニレン) -プロパン、2, 2-ビス (20- (メタ) アクリロイルオキシ-3, 6, 9, 12, 15, 18-ヘキサオキササイコサノキシ-p-フ

ェニレン) -プロパン、2, 2-ビス (20- (メタ) アクリロイルオキシ-2, 5, 8, 11, 14, 17, 20-ヘプタメチル-3, 6, 9, 12, 15, 18-ヘキサオキササイコサノキシ-p-フェニレン) -プロパン等の様にビスフェノール A にエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドのみを等価に付加した化合物、2, 2-ビス (5- (メタ) アクリロイルオキシ-2-メチル-3-オキサベンタノキシ-p-フェニレン) -プロパン、2, 2-ビス (5- (メタ) アクリロイルオキシ-5-メチル-3-オキサベンタノキシ-p-フェニレン) -プロパン、2, 2-ビス (2- (メタ) アクリロイルオキシ-2, 5-ジメチル-3, 6-ジオキサオクタノキシ-p-フェニレン) -プロパン、2, 2-ビス (2- (メタ) アクリロイルオキシ-5, 8-ジメチル-3, 6-ジオキサオクタノキシ-p-フェニレン) -プロパン、2, 2-ビス (11- (メタ) アクリロイルオキシ-2, 5-ジメチル-3, 6, 9-トリオキサウンデカノキシ-p-フェニレン) -プロパン、2, 2-

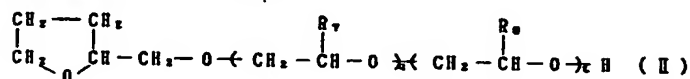
ビス (11- (メタ) アクリロイルオキシ-8, 11-ジメチル-3, 6, 9-トリオキサウンデカノキシ-p-フェニレン) -プロパン、2, 2-ビス (14- (メタ) アクリロイルオキシ-2, 5-ジメチル-3, 6, 9, 12-テトラオキサテトラデカノキシ-p-フェニレン) -プロパン、2, 2-ビス (14- (メタ) アクリロイルオキシ-11, 14-ジメチル-3, 6, 9, 12-テトラオキサテトラデカノキシ-p-フェニレン) -プロパン等の様にビスフェノール A に等価であるがエチレンオキシドとプロピレンオキシドを両者とも付加した化合物、またここでは具体的な名称は示さないが、ビスフェノール A にエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドのみを不等価なモル数付加した化合物やエチレンオキシドとプロピレンオキシドとを不等価なモル数付加した化合物のような非対称形の化合物が挙げられる。

モノ (メタ) アクリレートとしてはモノアルコールの (メタ) アクリル酸エステルが好ましい。グリコール等のポリアルコールのモノ (メタ) ア

クリル酸エステルは遊離の水酸基の影響と思われるが、金属型を用いた場合金属型との離型が悪くなるので多量に用いないほうが良い。また、(メタ)アクリル酸およびその金属塩についても高い極性をもっているためだと考えられるが、金属型を用いた場合金属型との離型が悪くなるため多量に用いるのは好ましくない。

硬化性、透明性、弾性率、透明基板との密着性等の点で、モノ（メタ）アクリレートとしては、テトラヒドロフルフリルアルコールおよびその誘導体と（メタ）アクリル酸の反応生成物が好ましい。

テトラヒドロフルフリルアルコールの誘導体として下記一般式(Ⅱ)および(Ⅲ)に示す化合物を挙げることができる。



(式中、 R_1 および R_2 は H または Cl , q および l は 0 以上の整数で、 $q = l = 0$ を除く。

オクタン-1-オール、1-メチル-8-テトラ
 ヒドロフルフリルオキシ-3, 6-ジオキサオク
 タン-1-オール、4, 7-ジメチル-8-テト
 ラヒドロフルフリルオキシ-3, 6-ジオキサオ
 クタン-1-オール、7-メチル-8-テトラヒ
 ドロフルフリルオキシ-3, 6-ジオキサオク
 タン-1-オール、11-テトラヒドロフルフリル
 オキシ-3, 6, 9-トリオキサウンデカン-1-
 オール、1, 4, 7, 10-テトラメチル-11-テ
 トラヒドロフルフリルオキシ-3, 6, 9-トリ
 オキサウンデカン-1-オール、1, 4, 7-ド
 リメチル-11-テトラヒドロフルフリルオキシ-
 3, 6, 9-トリオキサウンデカン-1-オール、
 1, 4-ジメチル-11-テトラヒドロフルフリル
 オキシ-3, 6, 9-トリオキサウンデカン-1-
 オール、1-メチル-11-テトラヒドロフルフ
 リルオキシ-3, 6, 9-トリオキサウンデカン
 -1-オール、4, 7, 10-トリメチル-11-テ
 トラヒドロフルフリルオキシ-3, 6, 9-トリ
 オキサウンデカン-1-オール、7, 10-ジメチ



式中、 u は 1 以上の整数

式(II)および式(III)で表される化合物の具体例としては、2-テトラヒドロフルフリルオキシエタノール、1-メチル-2-テトラヒドロフルフリルオキシエタノール、5-テトラヒドロフルフリルオキシ-3-オキサペンタン-1-オール、1,4-ジメチル-5-テトラヒドロフルフリルオキシ-3-オキサペンタン-1-オール、1-メチル-5-テトラヒドロフルフリルオキシ-3-オキサペンタン-1-オール、4-メチル-5-テトラヒドロフルフリルオキシ-3-オキサペンタン-1-オール、8-テトラヒドロフルフリルオキシ-3,6-ジオキサオクタン-1-オール、1,4,7-トリメチル-8-テトラヒドロフルフリルオキシ-3,6-ジオキサオクタン-1-オール、1,4-ジメチル-8-テトラヒドロフルフリルオキシ-3,6-ジオキサ

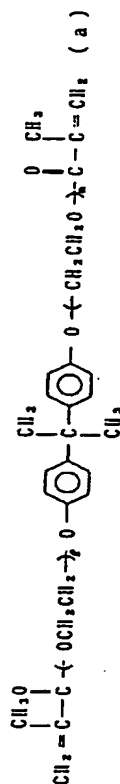
ル-11-テトラヒドロフルフリルオキシ-3, 6, 9-トリオキサウンデカン-1-オール、10-メチル-11-テトラヒドロフルフリルオキシ-3, 6, 9-トリオキサウンデカン-1-オール、14-テトラヒドロフルフリルオキシ-3, 6, 9, 12-テトラオキサテトラデカン-1-オール、1, 4, 7, 10, 13-ペンタメチル-14-テトラヒドロフルフリルオキシ-3, 6, 9, 12-テトラオキサテトラデカン-1-オール、1, 4, 7, 10-テトラメチル-14-テトラヒドロフルフリルオキシ-3, 6, 9, 12-テトラオキサテトラデカン-1-オール、1, 4, 7-トリメチル-14-テトラヒドロフルフリルオキシ-3, 6, 9, 12-テトラオキサテトラデカン-1-オール、1-メチル-14-テトラヒドロフルフリルオキシ-3, 6, 9, 12-テトラオキサテトラデカン-1-オール、4, 7, 10, 13-テトラメチル-14-テトラヒドロフルフリルオキシ-

-3, 6, 9, 12-テトラオキサテトラデカン-1-オール、7, 10, 13-トリメチル-14-テトラヒドロフルフリルオキシ-3, 6, 9, 12-テトラオキサテトラデカン-1-オール、10, 13-ジメチル-14-テトラヒドロフルフリルオキシ-3, 6, 9, 12-テトラオキサテトラデカン-1-オール、13-メチル-14-テトラヒドロフルフリルオキシ-3, 6, 9, 12-テトラオキサテトラデカン-1-オール、テトラヒドロフルフリル-1-ヒドロキシ-ヘキサナート、テトラヒドロフルフリル-1-ヒドロキシ-6-オキソ-7-オキサトリデカナート、テトラヒドロフルフリル-1-ヒドロキシ-6, 13-ジオキソ-7, 14-ジオキササイコサナート、テトラヒドロフルフリル-1-ヒドロキシ-6, 13, 20-トリオキソ-7, 14, 21-トリオキサヘプタコサナート、テトラヒドロフルフリル-1-ヒドロキシ-6, 13, 20, 27-テトラオキソ-7, 14, 21, 28-テトラオキサテトラトリアコンタナート等を挙げるができる。ここで挙げた化合物名は一般式 (II) 中の

$q + t \leq 5$ 、一般式 (III) 中の $u \leq 5$ のものであるが、 $q + t$ 及び u が 6 以上であっても良い。

以上述べてきた化合物の中から選ばれた成分を含む紫外線硬化型樹脂組成物の好ましい例としては、上記一般式 (I) で表される化合物において、 $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$, $R_3 = H$, $R_4 = CH_3$, $m = p = 0$ で $l + n$ が 8 ~ 12 である化合物、すなわち、次式 (a) で表されるポリオールジメタクリレート

以下余白



($l + n$ は 8 ~ 12 の整数) を 30 ~ 60 重量%、

一般式 (I) で表される化合物において、

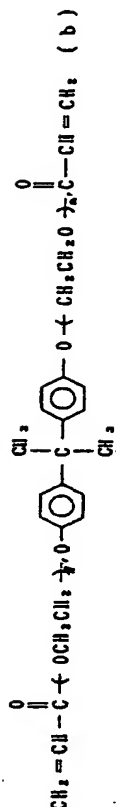
$R_1 = H$, $R_2 = H$, $R_3 = H$, $R_4 = H$, $m = p = 0$ で $l + n$

が 3 ~ 5 である化合物、すなわち、次式 (b)

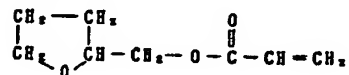
で表されるポリオールジアクリレート

以下余白

特開平 3-135501 (10)



($2' + a'$ は 3 ~ 5 の整数) を 5 ~ 25 重量%、モノアクリレートとして、テトラヒドロフルフリルアルコールとアクリル酸との反応生成物である次式 (c) で表されるテトラヒドロフルフリルアクリレート (c)



(c)

を 30 ~ 60 重量% 含む樹脂組成物が挙げられる。

上記の (a)、(b)、(c) 3 成分からなる紫外線硬化型樹脂組成物が好ましい理由は次のとおりである。すなわち、(a) ジメタクリレート成分が 30 重量% 未満になると紫外線照射時に急激な発熱、収縮を起こし易く、硬化した樹脂にヒビ割れ、歪などが生じ易くなる。さらには、透明基材にも劣化を生じ、型からの脱型時に透明基材も痛み易い。(a) ジメタクリレート成分が 60 重量% を超えると、硬化する際の反応が遅くなり、特に酸系に触れる部分の硬化不良が生じ易くなるため、透明基材を汚染し易くなる。また、この成分は粘度

が約 400 mPa · s と若干高いため、紫外線硬化型樹脂組成物の粘度が高くなり、型へ展開する際に気泡を噛み込み易く、抜けにくくなりがちである。

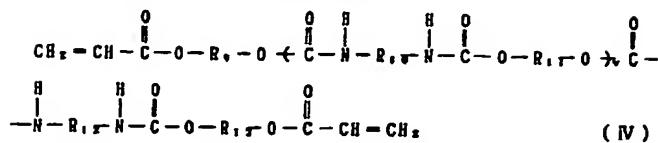
(b) ジアクリレート成分が 5 重量% 未満になると強度が低下するため、レンズ部の欠けが発生したり、圧縮によるつぶれを生じることがある。また、レンズ型からの脱型の際、欠け、ヒビ割れ等を生じ易くなり、取扱いが困難となる。(b) ジアクリレート成分が 25 重量% を超えると強度が上がり、伸度が低下するためレンズ型からの脱型に多大な力が入り要となる。さらに、脱型時に伸度不足によるヒビ割れ、欠けが発生し易い。しかも、

(b) 成分の粘度は 900 mPa · s 程度と高いため、紫外線硬化型樹脂組成物の粘度が高くなり、型に展開する際に気泡を噛み込み易く、抜けにくくなりがちである。(c) アクリレート成分が 30 重量% 未満になると、他成分の粘度が高いためこれを緩和できず紫外線硬化型樹脂組成物の粘度が高くなり型に展開する際に気泡を噛み込み易く抜け難くなる。また、透明基材として、ポリメチルメタ

クリレート板を使用した場合、充分な密着性が得られにくいという問題点もある。(c) 成分が 60 重量% を超えると強度が低下するため、レンズ部の欠けが発生したり圧縮によるつぶれを生じることがある。また、レンズ型からの脱型に際し、欠け、ヒビ割れを生じ易くなる。

さらに、上記 (a) ジメタクリレート、(b) ジアクリレート、(c) モノアクリレートの各成分の他に、(d) ウレタンポリアクリレート 5 ~ 25 重量% を併用すると硬化後の樹脂の強度が大きく変化することはないが、伸度が大きくなり、ヒビ割れ等の欠点をより一層容易に克服可能となるので一層好ましい。ウレタンポリアクリレートが 5 重量% 未満では、伸度を大きくする効果を十分に奏し得ない。25% を超えると粘度が高くなって、型に展開する際に気泡を噛み込み易く、抜け難くなりがちである。ここで用いるウレタンポリアクリレートとしてはポリエーテルウレタンポリアクリレート、ポリエステルウレタンポリアクリレート、ポリアミドウレタンポリアクリレート、ポリ

イソシアネートウレタンポリアクリレート等を挙げることができる。ウレタンポリアクリレートの具体例としては次の一般式 (IV) で表されるウレタンポリアクリレートが挙げられる。



式 (IV) 中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ はエーテル、エステル、アミド基等を含んだアルキレン基またはアリーレン基である。

本発明で用いる紫外線硬化型樹脂組成物、とくに、上記 (a) ジメタクリレート、(b) ジアクリレート、(c) モノアクリレートからなる組成物、およびこれら (a)、(b)、(c) の他に (d) ウレタンポリアクリレートを含む組成物には、少量の光開始剤を配合することが好ましい。特に、メチルベンゾイルホルメート、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンの

中から選ばれた少くとも一種の光開始剤を樹脂成分 100 重量部に基つき 0.1 ~ 5 重量部配合することが好ましい。

これらの光開始剤を配合すると樹脂組成物は硬化反応前および後共に比較的着色が少なく、光線透過率が高く、光学特性のより優れたレンズシートが得られる。これらの光開始剤の配合量が組成物 (A) に対して 0.1 重量未満のときは反応性が低下し、通常の条件下に充分硬化しない場合がある。また、5.0 重量部を超えると硬化物に着色を生じる。

本発明のレンズシートを構成する透明基材としては、ガラスやプラスチックが使用しうるが、アクリル樹脂やポリカーボネート等のプラスチック板ならびにポリエステルフィルムおよびアクリル系フィルム等のプラスチックフィルムが特に好ましい。

〔実施例〕

以下、実施例について具体的に説明する。

なお実施例において各特性の評価は以下の方法で行った。

(1) 重合収縮率

前述のとおり

(2) 粘度

東京計器製 B 型粘度計 B M 型を用いて測定した。

(3) 反り (平置したときの浮き D)

水平平台上に 300mm 角の試料を置き、四隅の浮きを測定し、4 点の平均値を求めた。

(4) 全光線透過率

1mm 厚の紫外線硬化型樹脂シートを作成し、ASTM D 1003 に準拠して測定した。

(5) 脱型

900mm × 1200mm のニッケルスタンパーを総重量 40kg となるように架台に固定し、該スタンパー上に紫外線硬化型樹脂を流延させ、この上に 890 × 1190mm の透明アクリル樹脂板を重ね、紫外線を照射して硬化させた後、隅部より剥離して、その状態を観察、評価した。

剥離時に、スタンパー、架台が移動しないもの

……○

剥離時に、スタンパーは移動するが剥離できる

もの……△

剥離時に、スタンパーが移動し、欠け等が発生するもの……×

(6) 密着性

鏡面状スタンパーにてレンズ形状をもたない試料を作製し、紫外線硬化樹脂側に 1mm クロスカットにより 1mm 角のマスを 100 個作り、セロハンテープによる剥離を 3 回行なって、剥離したマス目数を数える。

100/100 残留したもの : 5 級

99~75/100 " : 4 級

74~50/100 " : 3 級

49~25/100 " : 2 級

24/100 以下残留したもの : 1 級

〔実施例 1 ~ 6、比較例 1 ~ 5〕

表 1 に示すような組成をもった紫外線硬化型樹脂組成物を調製し、該組成物 100 重量部に対して

2重量部の光開始剤、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（メルク社製「ダロキュア1173」）を添加した。

このような組成物 600g を、900mm × 1,200mm のニッケルスタンパーを総重量40kgとなるように架台に固定したレンズ型に流延させた後、800サンドペーパーでまんべんなく表面粗面化した 890mm × 1190mm の透明アクリル樹脂板（三菱レイヨン社製「アクリライト***」3mm：紫外線吸収剤を含まないもの）を重ね、80W/cm² 高圧水銀灯を用いて 760mJ/cm² の積算紫外線量の紫外線を照射して硬化させた。

各特性の評価結果は表 1 のとおりであった。

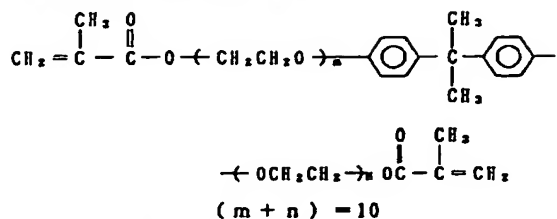
以下余白

表 1

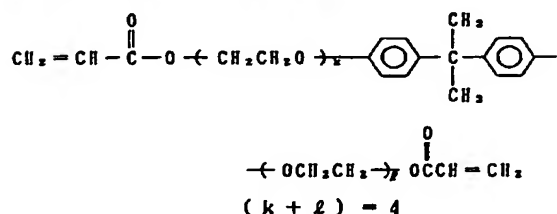
	紫外線硬化型組成物	モノマー 粘度 (mPa・s)	重合率 (%)	弾性率 (kg/cm ²)	全光透過率 (%)	膜 型	反 り (μm)	レンズ 状
実施例 1	FA-321H(50)/A-BPE-4(10)/THFA(40)	40	7.8	180	92	○	0	○
2	FA-321H(50)/HDDA(10)/THFA(40)	30	8.2	250	91	○	0.5	○
3	UK-6036(25)/FA-321H(25)/A-BPE-4(25)/THFA(25)	180	7.7	800	90	○	2.0	○
4	UK-3000B(28)/HDDA(14)/THFA(58)	210	8.2	80	88	○	0	○
5	UK-3000B(30)/A-BPE-4(10)/THFA(60)	200	7.7	50	91	○	0	○
6	FA-321H(30)/SNEX-5487(10)/THFA(60)	60	11.2	300	92	○	3.0	○
比較例 1	M-315(70)/THFA(30)	320	8.8	30000	72	×	12	×
2	M-315(70)/NVP(30)	320	8.7	26000	69	×	6	×
3	FA-321H(30)/SNEX-5487(10)/HDDA(20)/THFA(40)	20	11.2	4000	91	×	8	×
4	TAS(60)/HDDA(40)	200	15.2	50000	92	×	16	×
5	TAS(30)/HDDA(40)/THFA(30)	30	13.2	18000	90	×	8	×

なお第1表における化合物の略号は下記のとおりである。

PA-321M: 日立化成社製



A-BPE-4 : 新中村化学社製「NKエステル」



THPA : テトラヒドロフルフリルアクリレート

RD0A: 1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート

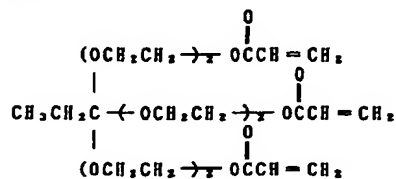
UK-6036 : 三菱レイヨン社製ウレタンジアクリ

レ-ト

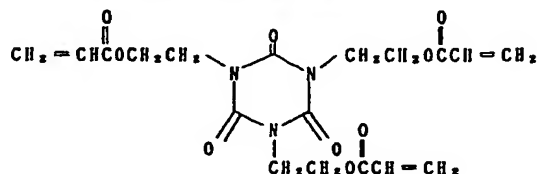
UV-3000B : 日本合成化学社製「ゴーセラック」

ウレタンジアクリレート

SNEX-5487 : 「サンノブユ」

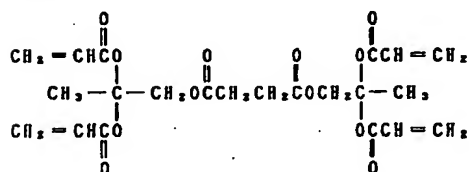


M-315 : 東亜合成化学工業社製「アロニックス」



NVP : N-ビニルピロリドン

TAS :



この結果から明かなように、本発明によるレンズシートはレンズ型からの離型性がよく、全光線透過率も高く、しかも反りの少ない良好なものであった。

(實施例 7 ~ 11、比較例 6 ~ 8)

表 2 に示す組成をもつ紫外線硬化型樹脂組成物を調製し、同表に示す光開始剤を添加した。実施例と同様に各樹脂組成物をレンズ型に流延させ、アクリル樹脂板を重ね、紫外線を照射して硬化させた。結果を表 2 に示す。

以下余自

表 2

	紫外線硬化型組成物	光開始剤	光開始剤量 (重量部)	モノマー 粘度 (mPa・s)	重合率 (%)	弾性率 (kg/cm ²)	全光線 透過率 (%)	膜 型	密着性 (級)	レンズ 状 態	反 り (mm)
実施例 7	FA-321N(50)/A-BPE-4(10)/THFA(40)	HMPP	1.5	40	7.8	180	92	○	5	○	0
“ 8	FA-321N(30)/A-BPE-4(20)/THFA(50)	MBF	1.5	40	8.2	150	92	○	5	○	0.5
“ 9	FA-321N(40)/A-BPE-4(20)/THFA(40)	HCPK	1.5	50	8.0	230	92	○	5	○	0
“ 10	FA-321N(45)/A-BPE-4(25)/THFA(30)	HMPP	2.0	70	7.7	320	92	○	5	○	0
“ 11	FA-321N(60)/A-BPE-4(5)/THFA(35)	HMPP	1.0	50	7.7	170	92	○	5	○	0
比較例 6	FA-321N(40)/HDDA(40)/THFA(20)	HMPP	1.5	30	8.6	1200	89	×	1	○	2.0
“ 7	HX(50)/A-BPE-4(10)/THFA(40)	HMPP	1.5	20	11.4	4000	93	×	1	×	4.0
“ 8	FA-321N(50)/A-BPE-4(10)/THFA(40)	HMPP	0.04	40	不 化 良	—	—	—	—	—	—

表 2 における化合物の略号は以下のとおりである。
(表 1 に記載のものを除く)。

HX : 1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート

HEMA : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

HMPP : 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン

MBF : メチルベンゾイルホルメート

HCPK : 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

(実施例 12~16、比較例 9~11)

表 3 に示す組成をもつ紫外線硬化型樹脂組成物を調製し、同表に示す光開始剤を添加した。実施例 1 と同様に各樹脂組成物をレンズ型に流延させ、アクリル樹脂板を重ね、紫外線を照射して硬化させた。結果を表 3 に示す。

以下余白

表 3

	紫外線硬化型組成物	光開始剤	光開始剤量 (重量部)	モノマー 粘度 (mPa・s)	重合 収縮率 (%)	弾性率 (kg/cm ²)	全光線 透過率 (%)	膜 型	密着性 (級)	レンズ 状 屈	反 り (mm)
実施例12	FA-321H(30)/A-BPE-4(10)/UK-6036(20)/THFA(40)	HMPP	1.5	70	7.4	220	92	○	5	○	0
“ 13	FA-321H(35)/A-BPE-4(20)/UK-6036(5)/THFA(40)	HCPK	1.0	50	8.0	260	91	○	5	○	0.5
“ 14	FA-321H(45)/A-BPE-4(5)/UK-6036(10)/THFA(40)	HBP	3.0	50	7.7	190	92	○	5	○	0
“ 15	FA-321H(35)/A-BPE-4(10)/H-1100(15)/THFA(40)	HBP	2.0	50	7.8	200	92	○	5	○	0
“ 16	FA-321H(50)/A-BPE-4(5)/H-1100(5)/THFA(40)	HMPP	1.5	80	8.1	190	92	○	5	○	0.5
比較例 9	FA-321H(40)/A-BPE-4(10)/THPTA(10)/THFA(40)	HMPP	1.5	30	9.6	1200	92	×	1	○	2.5
“ 10	FA-321H(30)/A-BPE-4(10)/UK-6036(20)/THFA(40)	HMPP	0.02	70	硬 化 不 良	—	—	—	—	—	—
“ 11	BX(50)/A-BPE-4(10)/UK-6036(10)/THFA(30)	HMPP	1.5	40	10.4	3400	92	×	2	×	3.5

表 3 において、H-1100は東亜合成化学製「アロニックス」ウレタンアクリレートを表す（他の化合物の略号は表 1、表 2 と同じ）。

（実施例17～18、比較例14～15）

表 4 に示すような組成をもった紫外線硬化型樹脂組成物を調製し、該組成物 100重量部に対して 2 重量部の光開始剤、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（メルク社製「グロキュア1173」）を添加した。

このような組成物 600g を 900mm×1200mm のニッケルスタンパーを総重量40kgとなるように架台に固定したレンズ型に流延させた後、#800サンドペーパーでまんべんなく表面粗面化した 920×1220mm の透明ポリエステルフィルム（ダイアヒル社製「ダイアヒル」#125）を重ね、ゴムローラーを用いて押圧し厚さを均一化した後80W/cm の高圧水銀灯を用いて 760mJ/cm² の積算紫外線量の紫外線を照射して硬化させた。

各特性の評価結果は表 4 のとおりであった。

表 4 表

	紫外線硬化型組成物	モノマー 粘度 (mPa・s)	重合 率 (%)	弾性率 (kg/cm ²)	全光線 透過率 (%)	脱 型	反 り (mm)	レンズ状態
実施例17	FA-321M(50)/A-BPE-4(10)/THFA(40)	40	7.8	180	92	○	0	○
“ 18	UV-3000B(30)/A-BPE-4(10)/THFA(60)	200	7.7	50	91	○	0	○
比較例14	M-315(70)/NVP(30)	320	8.8	30000	72	割 ×	—	脱型時ヒビ割れ ×
“ 15	TAS(60)/HDDA(40)	200	15.1	50000	92	割 ×	—	脱型時ヒビ割れ ×

(表4において、化合物の略号は表1と同じである。)

(発明の効果)

本発明のレンズシートにおいて、そのレンズ部を構成する紫外線硬化型樹脂は、透明基材、特にアクリル樹脂との密着性に優れ、また、樹脂自体の強度があまり大きくないためレンズ型からの脱型が容易で、脱型時に傷を生じ難くなっている反面、架橋型ポリマーなので、レンズ部の形態保持性にも優れている。レンズシートにクラックが発生し難く、搬送中に欠け、傷を生じ難い。さらに、各モノマーは相溶性が良く、各々透明性に優れた樹脂を生成する。加えて、上記樹脂組成物は粘度が低いので、型へ容易に流延することができ、かつ型に気泡が噛み込み難く、気泡が一旦入っても抜け易い。硬化時の重合収縮率が小さいのみならず、硬化樹脂の弾性率が小さくゴムの特性をもつため、本発明のレンズシートには、二層構造に因る反りも、殆んど生じない。

また、透明基材としてフィルムに応用した際にレンズ部にヒビ割れを生じることなく製造することができる。

紫外線硬化型樹脂組成物として、上記(a)ジメタクリレート、(b)ジアクリレート、(c)モノアクリレートからなる組成物およびこれら(a)、(b)、(c)成分の他に(d)ウレタンアクリレートを含む組成物を用いた場合に、上記の利点はより一層顕著である。

特許出願人

三菱レイヨン株式会社

特許出願代理人

弁理士 青 木 朗
 弁理士 内 田 幸 男
 弁理士 石 田 敬
 弁理士 山 口 昭 之
 弁理士 西 山 雅 也

第 1 頁の続き

⑤Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

G 02 B 3/08
G 03 B 21/62

7036-2H
7709-2H

優先権主張 ②平 1 (1989) 6 月 1 日③日本(JP)④特願 平1-137407

⑦発 明 者 青 才 文 人 愛知県名古屋市東区砂田橋 4 丁目 1 番 60 号 三菱レイヨン
株式会社商品開発研究所内

⑦発 明 者 井 上 雅 勇 広島県大竹市御幸町 20 番 1 号 三菱レイヨン株式会社大竹
事業所内